

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

ページ 1 / 2

で、可塑性で、閉鎖細胞の塩素化可塑性ポリエチレンフォーム。

3 発明の詳細な説明

本発明は交叉結合した、致密で、可撓性で、硝炭細胞の塩素化高密度ポリエチレンのフォームおよびそのよりなフォームを造る方法に属するものである。

機造特許第 1,769,861 号に披露する米国特許第 3,819,548 号は還元化高圧ポリエチレン、有機過酸化交叉結合剤および発泡剤の混合物の加熱による塩素化ポリエチレンフォームの調製を開示する。そのようなフォームは軟質で、可塑性のビュルフォームが利用される適用に対しては不十分であることが判明した。

本發明に於ては、熱的に分解可能な化学発泡剤と、25乃至48%の化学的に結合した塩素を含有し、A B 2 3 試験第 790 番、方法 1、手順 A によつて測定して 25°C において、5,000 psi (105 日毎/cm²) よりも少ない引け弾性率を有する塩素化高密度ポリエチレンとの混合物を、

融媒の利用率によつて造られる。これらのポリマー
 の密度は0.94ないし0.95である。本発明
 の実施において望ましいポリエチレンポリマーは
 ポリエチレンのホモポリマーおよび多量でのブ
 テン-1を含有するコポリマーで、後者は0.5な
 いし6のメルトインデックスを有する。

メルトインデックスの難介気候および密度がここに示説する通りである限り高密度ポリエチレンを造る何れの方法も使用可能である。

ポリエチレンは慣用の技法によつて塩素化が可能でありその鹽素化の主要部分はポリマーの結晶融点附近で起る。望ましい塩素化手順は不活性媒質中に与ける高密度ポリエチレンの懸濁塩素化でその際ポリマーはまずその融解温度より低い温度に与つてポリマーの全重量をベースとして2ないし2.5%の塩素含量を与えるのに十分を時間塩素化され、引続きそのようなポリマーを粒状の形態で、その融解温度以上であるがしかしその結晶融点より少なくとも2℃低い温度に於いて、塩素化でポリマーの全重量をベースにして2.5ないし

特設 昭53-21265(2)

その混合物の温度を化学発泡剤の分解温度以下に維持する間に、1ないし10メガワットの電熱線で照射しそしてその後の混合物を150℃ないし150℃の温度に維持した気熱媒体と接触させることによつて塩素化高密度ポリエチレンから交叉結合した、軟質で、可塑性で網鎖細胞のフォームが造られる。塩素化高密度ポリエチレンは望ましくは500ないし6000 psi (35ないし420 kg/cm²)の曲げ弾性率を有する。本発明の方法によつて与えられるフォームは2.6ないし5.0 por (4.0ないし8.0 g/cc)、望ましくは3ないし10 por (4.0ないし16.0 g/cc)の密度、50ないし600 psi (2.1ないし42 kg/cm²)の引張り強さ、200ないし500μの引張り伸びおよび、望ましくは、0.05ないし2mmの細胞寸法を有することを特徴とする。

本発明の実施にかゝって供給原料物質として使用される高密度ポリエチレンは接触的方法によつて、例えば、0.1と50の間のメルトインデックスを持つポリマーの生産を含むザーグラー (Ziegler)

4. 8 第の結合塩素含有量を与え石のに十分な時間連続的に蒸溜塩素化する。

ここに規定した塩素化高密度ポリエチレンは、異質的に破断のない閉鎖細胞フォームを造るのに使用される。希望する結果を達成するためには、ポリマーは発泡条件において、 (L_0/L_c) で測定して少なくとも $(ER)^{2/3}$ に等しい伸び率を示さなければならぬ。但し

$$\text{フォームの膨張率} = BR = \frac{\text{発泡シートの体積}}{\text{不発泡シートの体積}}$$

$$\text{ポリアーの伸張率} = \frac{L_0}{L_a} = \frac{\text{破断時伸び}}{\text{ポリアーの当初長さ}}$$

低密度のフォームを造るためにはポリマーの高い伸張率が要求される。ここに配製される交叉結合した塩素化高密度ポリエチレンは多量の塩素を含有する場合に強固な条件附近からしてポリマーの高い伸張率を示す。25%より少ない塩素を含有する高密度ポリエチレンはポリマーの高い伸張率を示さず従って希望する低密度のフォームは生じないであろう。塩素化ポリエチレンまたはそれら

から造つたフォームの曲げ弾性率は端部のもの減少と共に増加することもまた観察された。仮方において高密度ポリエチレンを40多よりも高い程度に増量化を試みる場合にはポリマーの加工に困難を来す。

ここに使用される「化学発泡剤」の御説は空選においては液体または固体であるが、しかし、その分解温度以上に加熱されるとガスを発生する化学薬品を示す。如何なる化学的分解性発泡剤も、もしもそれがポリマーの劣化を引起すことなく配合ができ、そしてもしも得られるフォームの健全性を維持するものであるなら使用することができ、含めることができるのは、例えば、アジビスホルムアミド、トリヒドロジノ-シムトリアジン、ヒドロジ-ジカルボンアミドおよびヒドロカルビルテトラゾールのような化合物である。基本となるポリマーに適した発泡剤は発泡温度、発生ガス量、基本的ポリマーに対する親和性、および生成するフォームの希望する密度のような点を考慮して選択される。高い分解温度を有するアジビスホ

特開 昭53-21255 (3)

ルムアミドのような発泡剤の使用が望ましい。

炭素化ポリエチレン、および化学発泡剤は溶解媒体によつて混合することが望ましい。他の、例えば、加工助剤、可塑剤、安定剤、および着色剤等のような添加剤はもしも希望するならば添加することが可能である。混合は、例えば、バンベリー (Barbury) ミキサー、混練ロール、配合ミル、またはスクリー押出機の方法によるような慣用の方法の何れによつても可能であり、均質な混合を達成し得、そして増量化ポリエチレンまたは化学発泡剤の異質的分解または劣化が存在しない限り、本発明に従つた特殊な混合上の制限は無い。混合が完成された後に、混合物は希望する形に融解-成形することが望ましい。混合物をそのような形に成形する方法は、例えば、熱間圧縮機、カレンダーロールまたは押出機を含む。

何らかの特殊な厚度の成形発泡性物品に限定はされないけれども、0.025ないし0.4インチ(0.64ないし10.2mm)の厚度を有する発泡性物品が現在の方法に対しては最も適していること

が判明した。1インチ(2.54cm)の厚度を有する物品がこの方法によつて見事に造られた。もしも成形された発泡性物品が厚すぎる場合には発泡剤のガスは物品を透つて逸出しそして物品の好適な発泡を断さない。反対に、成形された発泡性物品が厚すぎると放散するガスは物品の表面だけを膨脹させ、しかもそのような物品の中心部は発泡活動に作用されずに残る。

上に記載された諸段階を臨了後に得られる発泡性物品は次いで高エネルギー電離源によつて、望ましくは環境温度において照射される。「電離源」の例は、例えば、電子線、ガンマ線、X-線、中性子線およびプロトン線のような電離放射を有する電磁線に対する総称である。本発明の実施に對しては電子線が望ましいがしかしこれらの何れも使用可能であり、そしてさらに二つまたは二つ以上のこれらの活性化源の併用もまた適さない。

高エネルギー電離源は本発明における重要な段階である。この高エネルギー照射は遊離基を作りこれは結合して増量化高密度ポリエチレンに對

し遊離の交叉結合を与えそして、結果としてこれにある程度の形状保持力を与える。もしも発泡性物品が発泡の行われる加熱条件下において完全に炭化するようになると良い発泡物質は一般に得られまい、なぜならば発泡剤の分解に際して発生するガスは放散するからである。さらに、特に連続方法の場合には、発泡したシートはロール上に取上げることができない。従つて、使用される加熱条件下で発泡剤の分解によつて発生するガスの圧力の下でシートが十分に膨脹し、そして同時にそれがなめらかに取上げられるような成る程度の強さを所有するように適切な程度に交叉結合が与えられることが要求される。

要求される照射量は使われる個々の増量化高密度ポリエチレンの性質、照射を適用する方法および照射によつて引き起される交叉結合を妨げる、例えば、炭化防止剤のような物質が組成物中に存在するか否かによつて決まる。使用可能な照射量は1ないし10ノグランド、望ましくは2.5ないし6.6ノグランドそして最も好都合なのは4.6ないし

0.9である。

150℃でないし350℃の温度に加熱される際の塩素化ポリエチレンの応力・歪曲は増加放射量に伴なり引張り強さの増加および変形放射量にかける破断時の最大伸張率(l_p/l_0)と関係における(l_p/l_0)の減少を反映する。増感剤の無い場合には2.8メガラドよりも少ない照射量を使用する場合には、ポリマーは低い粘性を有し、「スラップ状」になりそしてフォームの崩壊が起るであろう。実質的に10メガラドの増感の照射量を使用する場合には、膨脹するガスがポリマーをその臨界的伸張率を超えて引張破すので引き裂けが起るようになる。

発泡性物品は伝熱媒体、即ち、立体的発泡効果を受けそして物品を膨脹させるのに適した温度である発泡剤の分解温度以上の温度に加熱したガスまたは液体に接触させまたはその中に浸される。望ましくは、発泡性物品は本質的に酸素を含まない雰囲気中で伝熱媒体と接触させる。空気中におけるように、もしも酸素が存在すると、その物品

特開昭53-21265(4)

は速やかな酸化防止剤を用いて酸素の被動的影響に抗して安定化させる必要がある。

成形物品の影響を起させるのに要する加熱時間と熱量は塩素化高密度ポリエチレンの組成と使用した発泡剤の種類に依つて変化するであろう。伝熱媒体は150℃でないし350℃、望ましくは200℃でないし240℃の温度に維持する必要があるとして約225℃の温度が特に望ましい。

要求される温度において安定である限りそしてそれ以上に発泡性物質を汚染し、劣化させ、またはそれ以外で使することがない限り如何なる慣用の伝熱媒体も使用可能である。硝酸加里と亜硝酸ナトリウムの溶液塩混合物が特に望ましい。望ましい最終製品に付着した塩混合物は水またはアセトンのような溶剤によつて容易に洗い落とすことができる。もしも希望するならば、例えば、空気、エチレンジリコールおよび他の技術で既知のその他の媒体のような伝熱媒体もまた使用可能である。

希望する発泡構造を造り出すための望ましい操作様式は規定した塩素化ポリエチレンと一つまた

は一つ以上の熱安定剤との溶液混合を含む。次いで、熱安定化学発泡剤、およびもし必要ならばその他の添加剤を加えた後に、混合物を再度完全に混和する。その結果得られる溶液物は希望する形に成形し、冷却し、そして次に軽く放射線交叉結合させ、その後はその物品を伝熱媒体と接触させまたはその中に浸す。発泡剤の完全な分解を引き起こすのに十分な時間をおいた後に、発泡製品を取り出しそして水洗する。

次の実施例はさらに説明のために与えられる。

別記しない限り部および量は重量による。

実施例I

メルトインアクトクスが6の高密度ポリエチレン塩入原料から造りそして約36部の化学的に結合した塩素を含むする100部の塩素化ポリエチレンを2部のステアリン酸カルシウムおよび5部のエポキシ化大豆油(ドレパックス(Drapax®) 6-6)と共に約120℃の温度に熱した二本ロール配合ミル上で2分間にわたつて溶液混合した。加熱分解性発泡剤、アノビスホルムアミドを10

部の濃度で5分間の混合時間で溶液物中に練り込んだ。80部の溶液物を125℃の温度で操作する4インチ×6インチ(15×15cm)の圧縮加圧器中に入れた。80 psi (5.6 kg/cm²)の圧力を5分間シート上に加えて維持した。圧力を解く前に押し覆の温度を50℃に下げた。成形シートを5.5メガラド、250マイクログアンペアのビーム電流をもつた2メガ電子ボルトの高エネルギー電子によつて大気中で交叉結合させた。交叉結合したシートはそれを約225℃の温度に維持した硝酸加里と亜硝酸ナトリウムとの溶液塩混合物(50/50)から成る伝熱媒体中に浸すことによつて発泡させた。約110秒の発泡時間の後に試料を取り出しそして水洗した。その結果得られた生成物は約50 psi (3.5 kg/cm²)の引張り強さ、500-400部の引張り伸び率、0.1-0.4mmの細胞寸法、および約8.5 psi (0.28 kg/cm²)の密度を有する交叉結合した、軟質で、可撓性で、閉鎖細胞のフォームであつた。

実施例II

2 インチ (5.08 cm) の二軸スクリーン造粒押出機を使用してメルトインデックス6を有する高密度ポリエチレン投入原料から造り出して2分の化学的に結合した塩素を含有する塩素化ポリエチレンを、樹脂100部につき、2部のステアリン酸カルシウム、8部のエポキシ化大豆油〔パラプレックス (Paraplex[®]) G-60〕、1部のUV531 (2-ヒドロキシ-4-n-オクタノキソペンゾフェノン)、12部のルナルゼン710₂、0.55部のイルガノックス (Irganox) 1010 [テトラキス (メチレン-8-(ジ-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート) メタン]、および9.5部のアジビスホルムアミドと炭化溶解混練した。その結果生じた組成物を約150℃において2インチ (5cm) 巾で0.11インチ (0.28 cm) 厚の連続リボン状に押出した。リボンはリメガラド、25.0マイクログラム毎のビーム電流をもつた2メガ電子ボルトの高エネルギー近接電子によって大気中で交叉結合させた。交叉結合したリボンは空気中で

特開第53-21265(5)

240℃で発泡させた。110秒の発泡時間の後に試料を炉から取り出した。6.5-4.8pcf (86-64 g/l) の密度を有する軟質で、可塑性の閉鎖細胞の発泡フォームが得られた。

実施例Ⅲ

発泡剤としてステパンのエキスパンダックス (Stapan's Expander[®]) 5PS、即ちヒドロカルビルテトラゾール、を使用しそして発泡温度が240℃であつた点を除き、実施例Ⅰの手順、物質および量に従つて、軟質の、可塑性で閉鎖細胞の5.0pcf (80 g/l) の密度を有するフォームが得られた。

本発明は若干の特長な実施態様、例えば発泡製品の物理的性質に著しい影響を有するポリエチレン投入原料、塩素化技法および交叉結合の仕方との関係において記載された。高密度ポリエチレン投入原料は微細な粒子寸法の結晶質の、線状ポリエチレンであることを要する。低密度ポリエチレンの使用は高い剛性の発泡製品になるであろう。このことは低密度ポリエチレンはずつと低密度

ポリエチレンよりも) 無定形の性質であり、遅く溶けられ、そしてより大きな粒子寸法であり、そのためにより高いポリマー弾性率となる事実に導き出され、それは低密度ポリエチレン粒子が物質に塩素化されるには十分微細でないためである。

利用される塩素化手順はまた著しく重要である。最も普通技法が使用可能であるけれども、そのような塩素化はポリマーの結晶溶解点の近くで行うことが必要である。このパラメータは従つてほとんど環境条件で行われるガス相の、UV-触媒作用の塩素化の利用を排除するであろう。なぜならばそのような方法は望ましい方法によつて生成するものと比べた場合極めて高い弾性率の塩素化ポリマーと低い発泡製品を生成するであろう。

放射線交叉結合は化学的交叉結合剤、例えば過酸化物と比べた場合にはまた本発明の実施に対して決定的なものである。過酸化物交叉結合は過酸化物の反応性の温度および半減期分解の性質のために加工パラメータを限定する。ポリマー加工

を妨げまたは発泡剤を劣化させることなく交叉結合させるであろうような化学的交叉結合の完成品は未だ発見されていない。この問題は、しかしながら、放射線交叉結合によつて解決されている。

代理人 渡村 隆

外5名